

输水条件下内衬矿渣-水泥砂浆球墨铸铁管 腐蚀过程的电化学测试研究

唐洪刚，左晓宝，汤玉娟，邱林峰，冯禹翔

(南京理工大学理学院土木工程系，南京 210094)

摘要：针对输水条件下内衬矿渣-水泥砂浆球墨铸铁管的腐蚀问题，设计制作了内衬矿渣-水泥砂浆球墨铸铁管环试件，开展了扰动普通纯净水和 6M 氯化铵溶液腐蚀过程中内衬矿渣-水泥砂浆球墨铸铁管环试件的线性极化(LPR)和电化学阻抗谱(EIS)测试，分析了两种腐蚀溶液中试件的极化电阻、腐蚀电流密度和双电层电容等电化学参数随腐蚀时间的变化规律，并评估了试件的腐蚀程度。结果表明，在 120 天的腐蚀时间内，普通纯净水中的矿渣-水泥砂浆球墨铸铁管环试件砂浆层电阻和球墨铸铁表面电荷转移电阻降低幅度很小，且腐蚀电流密度未达到钝化膜脱钝临界值，试件的腐蚀程度较小；而 6M 氯化铵溶液中，试件砂浆层电阻和球墨铸铁表面电荷转移电阻均明显降低，其腐蚀电流密度远超过钝化膜脱钝临界值，试件腐蚀程度严重；此外，运用 LPR 和 EIS 这两种测试方法所评估的腐蚀程度一致。

关键词：内衬矿渣-水泥砂浆球墨铸铁管；电化学阻抗谱(EIS)；线性极化(LPR)；腐蚀程度；电化学参数
中图分类号： TU511.1 **文献标志码：** A

Electrochemical Measurements of Corrosion Process of Slag-Cement-mortar-lined Ductile Cast Iron Pipe Using in Water Supply

TANG Honggang, ZUO Xiaobao, TANG Yujuan, QIU Linfeng, FENG Yuxiang

(Department of Civil Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Based on the corrosion process of slag-cement-mortar-lined ductile cast iron pipes using in water supply, some slag-cement-mortar-lined ductile cast iron pipe specimens have been prepared to carry out the Linear Polarization Resistance(LPR) and Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS) measurements in the corrosion process of the disturbed purified water and 6M ammonium chloride solution, respectively. The changes of polarization resistance, corrosion current density and double-electric-layer capacitance of the specimens with the corrosion time are analyzed, and the corrosion degrees of the specimens are evaluated. Results show that, for the 120-day corrosion time, both the slag-cement-mortar layer resistance and the ductile cast iron surface charge transfer resistance of the specimens have a little decrease, and its corrosion current density is far less than the depassivation critical value in the disturbed purified water, so the specimen is almost no corrosion. But in disturbed 6M ammonium chloride solution, both the slag-cement-mortar layer resistance and ductile cast iron surface charge transfer resistance of the specimen have obvious decreases, and the corrosion current density is far greater than the depassivation critical value, thus, the specimen has a very high corrosion degree. In addition, the corrosion degree of the specimens evaluated by LPR is basically in agreement with that obtained by EIS.

Keywords: Slag-cement-mortar-lined ductile cast iron pipe; Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS); Linear Polarisation Resistance(LPR); corrosion degree; electrochemical parameter.

1 引言

内衬矿渣-水泥砂浆球墨铸铁管被广泛用作输水管道^[1,2]。通过离心工艺在球墨铸铁管内

收稿日期： xxxx-xx-xx

基金项目： 国家自然科学基金项目(51378262)；江苏省自然科学基金项目(BK20141396)

作者简介： 唐洪刚(1991—)，男，硕士生

通讯作者： 左晓宝(1968—)，男，博士，教授，从事混凝土材料与结构耐久性 & 防灾工程研究(E-mail: xbzuo@sina.com)

衬矿渣-水泥砂浆层,避免了球墨铸铁管壁与流水的直接接触,降低了流水与管道内壁之间的摩擦系数^[3,4],而砂浆中水泥水化所产生的高碱性环境可在球墨铸铁表面形成钝化膜,提高了矿渣-水泥砂浆层对球墨铸铁管内壁的保护作用^[5]。然而,长期输水条件下,管道内的流水对矿渣-水泥砂浆具有侵蚀性,使砂浆内衬逐渐丧失了对球墨铸铁管的保护作用,导致球墨铸铁管锈蚀,严重影响其服役耐久性和使用寿命^[3,6]。因此,长期输水条件下内衬矿渣-水泥砂浆球墨铸铁管的耐久性问题值得重视。

内衬矿渣-水泥砂浆球墨铸铁管耐久性问题主要涉及水泥砂浆的流水侵蚀和球墨铸铁管的锈蚀等两个方面^[3]。流水侵蚀作用下的水泥砂浆腐蚀损伤机理较为复杂,它主要与输送的水质有关。对于输送普通自来水和淡化海水的内衬水泥砂浆,易于发生钙溶蚀引起的砂浆孔溶液碱度降低现象^[7]。当内衬砂浆孔溶液碱度降低至一定程度,或者流水中所含的氯离子渗入球墨铸铁表面至一定阈值,将导致球墨铸铁表面脱钝而发生电化学腐蚀。因此,输送自来水和淡化海水所引起的内衬矿渣-水泥砂浆球墨铸铁管腐蚀是一个复杂的水泥砂浆钙溶蚀损伤和球墨铸铁电化学腐蚀交互作用的过程,这一腐蚀过程是导致内衬水泥砂浆-球墨铸铁输水管材耐久性退化的主要因素。电化学方法是研究腐蚀环境下钢筋、球墨铸铁等金属腐蚀过程的有效手段之一^[8,9]。目前,人们利用电化学方法,开展了氯盐环境下混凝土内钢筋锈蚀过程的电化学测试研究,通过分析腐蚀过程中混凝土保护层电阻、钢筋表面电荷转移电阻、钢筋混凝土试件的极化电阻和腐蚀电流等电化学参数的变化规律,获得了水泥、矿渣、粉煤灰及硅粉等复合胶凝材料混凝土内钢筋的锈蚀机理及腐蚀后的混凝土对钢筋锈蚀进程的影响^[10-12]。但针对输水腐蚀条件下内衬矿渣-水泥砂浆球墨铸铁管的腐蚀过程及机理,相关的电化学测试研究还较少。

本文设计并制作了内衬矿渣-水泥砂浆球墨铸铁管环试件,利用普通纯净水和 6M 氯化铵溶液作为常规腐蚀和加速腐蚀溶液,通过扰动这两种腐蚀溶液,研究动水环境下各管环试件的腐蚀过程,并对腐蚀过程中的各管环试件进行电化学测试,分析了内衬矿渣-水泥砂浆球墨铸铁管试件的极化电阻、腐蚀电流、电化学阻抗谱等电化学参数随腐蚀时间的变化规律。

2 实验方法

采用P·O42.5普通硅酸盐水泥,表观密度为 3190kg/m^3 ,比表面积为 $354\text{m}^2/\text{kg}$,化学成分及矿物组成如表1所示。采用S95级别高炉矿渣粉,表观密度 2900kg/m^3 ,比表面积 $435\text{m}^2/\text{kg}$,其化学成分如表1所示。球墨铸铁:为结合工程实际,本实验选用表面粗糙的球墨铸铁管,使其与内衬水泥砂浆层具有良好的粘结性,该球墨铸铁材料化学成分(质量分数,%)为:Fe 92.77, C 4.02, Si 2.33, Mn 0.40, S 0.07, P 0.08, Mg 0.2, Ti 0.03, Cr 0.025, Cu 0.03, V 0.035, Ni 0.01。矿渣-水泥砂浆:内衬矿渣-水泥砂浆的配合比按水:水泥:矿渣:砂子为1:1.2:0.8:2.2进行拌合而成,其相应的水胶比(W/B)为0.5。但在内衬矿渣-水泥砂浆球墨铸铁管离心成型时,由于离心力作用而使内衬发生分层现象,形成了净浆层和砂浆层,并排出了部分水分,根据所排出的水量,可推算出该内衬净浆层和砂浆层的平均水灰比为0.35。

本实验选择内径为 84mm、壁厚为 6mm 的球墨铸铁管,利用纯净水冲刷铸铁管内壁后,再采用离心工艺制作内衬矿渣-水泥砂浆球墨铸铁管试件,试件成型后自然养护 2 小时后,再蒸汽养护 8 小时。完成养护后的试件及其横截面如图 1 所示。为了便于开展电化学测试,在上述成型后的内衬矿渣-水泥砂浆球墨铸铁管试件上切割高度为 20mm 的管环试件,并在管环试件的球墨铸铁层上对称地连接两根铜导线,然后,再用环氧树脂涂覆密封管环四周,只留出内表面作为腐蚀面或溶蚀扩散面,完成管环试件制作,图 2 为所制作的管环试件结构

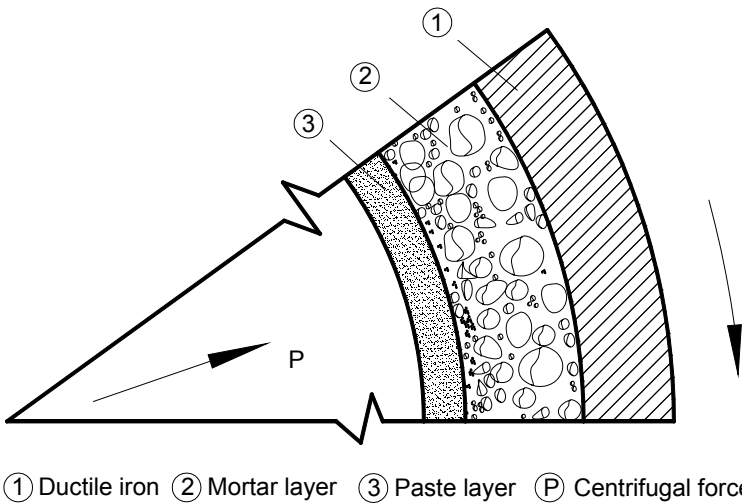
示意图和实物图。

表 1 水泥和矿渣化学成分(%)
Table 1 Chemical composition of cement and slag (%)

Composition	SiO ₂	SO ₃	MgO	AL ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	LOSS
Cement	22.99	-	3.47	6.54	2.8	57.38	-	-	1.73
Slag	30.7	1.46	5.5	16.1	-	38.7	0.8	0.6	-



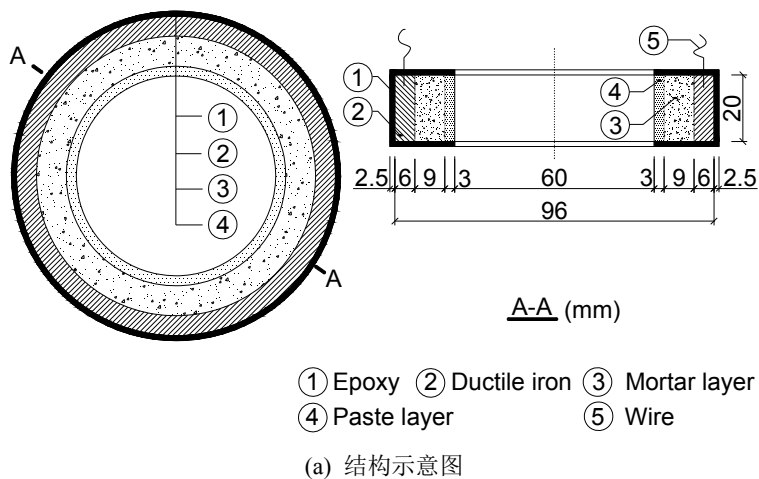
(a) 成型养护后的试件



① Ductile iron ② Mortar layer ③ Paste layer ④ Centrifugal force
(b) 离心分层特性

图 1 离心成型后的内衬矿渣-水泥砂浆球墨铸铁管及其截面特性
Fig.1 Slag-cement-mortar-lined ductile iron pipe and its cross section:

(a) specimen, (b) centrifugal property



(b) 试件实物图

图 2 内衬矿渣-水泥砂浆球墨铸铁管环试件

Fig.2 Slag-cement-mortar-lined ductile iron pipe specimen:

(a) structural schematic diagram, (b) specimen photo

腐蚀实验选用了普通纯净水和 6mol/L 氯化铵溶液作为腐蚀加速溶液。普通纯净水采用去离子水,氯化铵溶液采用去离子水和化学分析纯试剂氯化铵配制。腐蚀实验装置如图 3 所示,腐蚀实验分两组同时进行,分别在水箱中注入 12.5L 的普通纯净水和氯化铵溶液,将所制作的管环试件侧立于各腐蚀溶液中,如图 3a 所示,采用 12W 微型潜水泵扰动水箱中的腐蚀溶液,潜水泵的出水口距管环试件 15cm,且正对管环试件侵蚀面。置于普通纯净水和氯化铵溶液中的管环试件编号分别为 OPCSW 和 OPCSCl。腐蚀过程中,采用电化学工作站,定期测试各管环试件的线性极化电阻和电化学阻抗谱。

电化学测试采用经典的三电极体系,即饱和甘汞电极 SCE 作为参比电极,铂电极为辅助电极,以及图 2b 所示的矿渣-水泥砂浆内衬球墨铸铁管环试件作为工作电极。将参比电极和辅助电极插入腐蚀溶液中,并与溶液中的工作电极、电化学工作站和计算机等连接形成电化学测试系统,该系统的测试装置示意图如图 4 所示,其中,系统所采用的测试仪器为 EG&G PARSTAT 2273 电化学工作站,其电流范围: 0~250mA,电流测量分辨率<0.01pA,输入阻抗 $>1\times 10^{12}\Omega$ 。线性极化法(LPR)测试时,采用弱极化电压幅值为-20mV~20mV,测试步距为

0.1mV；电化学阻抗谱(EIS)测试时，交流电压幅值为 10mV，测试频率范围为 $10^{-2}\text{Hz}\sim 10^6\text{Hz}$ ，每个数量级频率上取 4 个数据，以获得各试件的 Nyquist 图和 Bode 图。测试时，将各管环试件从两种腐蚀溶液中取出，放入图 4 所示的装置中进行电化学测试，其中，管环试件的线性极化电阻每隔 30 天测试一次，而电化学阻抗谱每隔 60 天测试一次，共测试 120 天。

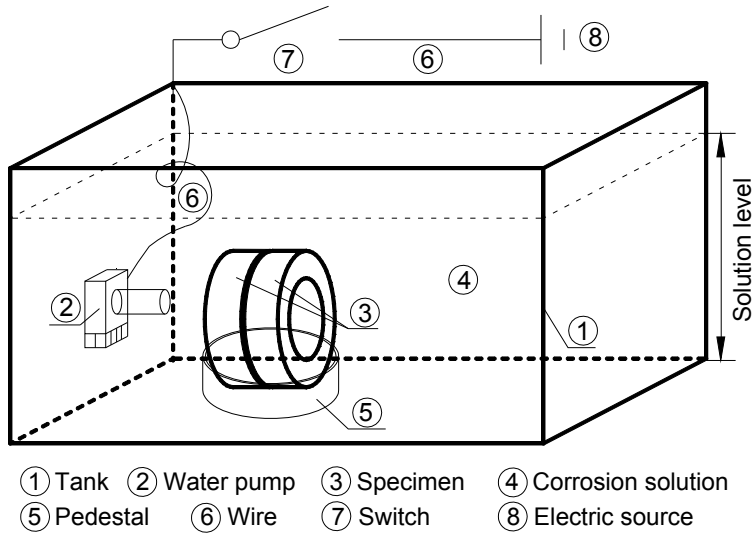


图 3 腐蚀实验装置

Fig.3 Experiment setup

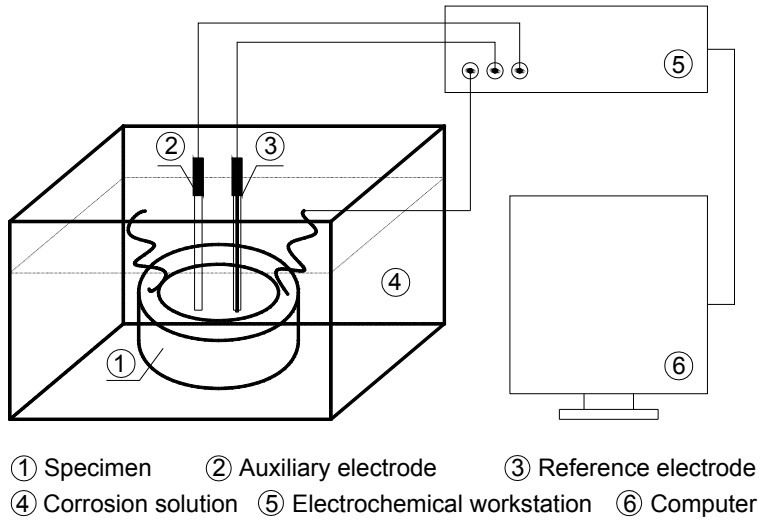


图 4 电化学测试装置

Fig.4 Electrochemical testing setup

3 结果与讨论

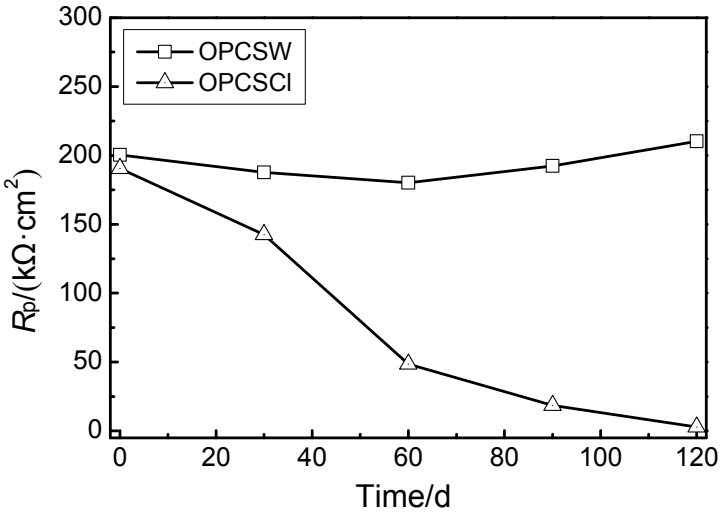
3.1 线性极化

利用线性极化法(LPR)，测定了普通纯净水和氯化铵溶液等两种扰动溶液中内衬矿渣-水泥砂浆球墨铸铁工作电极在不同腐蚀时间下的线性极化电阻，如图5(a)所示。根据所测定的线性极化电阻，参考钢筋锈蚀的 Stern-Geary 公式^[13]： $i_{\text{corr}}=B/R_p$ ， i_{corr} 为腐蚀电流密度

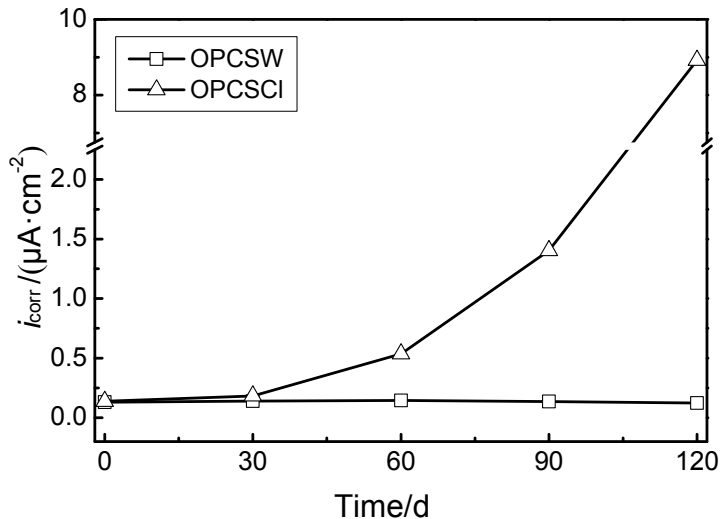
($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), R_p 为极化电阻($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$), B 为Stern-Geary常数(mV)。Andrade等^[14]认为, 锈蚀活化钢筋的 $B=26\text{mV}$, 而钝化钢筋的 $B=52\text{mV}$, 本文根据球墨铸铁的腐蚀活化状态, 取 B 值恒为 26mV 。则可获得两种腐蚀溶液中矿渣-水泥砂浆内衬球墨铸铁管环电极试件的腐蚀电流密度随腐蚀时间的变化关系, 如图5(b)所示。

从图5(a)可以看出, OPCSW试件的极化电阻基本稳定在 $200\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ 左右, 后期略有增加, 因此, 普通纯净水腐蚀120天后, 矿渣-水泥砂浆内衬球墨铸铁管环试件的腐蚀程度很小; 但OPCSCI试件极化电阻随腐蚀时间的增加而明显降低, 在腐蚀至120天时, 其极化电阻降低至 $5\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ 左右, 可见, OPCSCI试件的砂浆层电阻和球墨铸铁表面电荷转移电阻均显著降低, 说明砂浆内衬的溶蚀程度较大, 且球墨铸铁内壁的钝化膜已完全脱钝, OPCSCI试件腐蚀严重。此外, 由图5(b)可知, OPCSW试件的腐蚀电流密度在120天的腐蚀期间内均保持在 $0.15\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 左右, 而在氯化铵溶液中, OPCSCI试件的腐蚀电流密度随腐蚀时间的增加而增加, 60天和120天后的腐蚀电流密度分别为 0.6 和 $9\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 左右。根据Clear准则^[15], 当腐蚀电流密度超过 $0.2\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 可认为球墨铸铁脱钝而开始发生锈蚀, 因此, OPCSW试件的球墨铸铁在120天内尚未腐蚀, 而OPCSCI试件的球墨铸铁在60天时已发生了脱钝, 120天后腐蚀严重。

产生上述现象的原因是, OPCSW试件在腐蚀后期, 其矿渣-水泥胶凝体系将进一步水化^[16], 导致内衬水泥砂浆微结构进一步密实, 从而提高了内衬对球墨铸铁管的保护作用, 而纯净水中水泥砂浆溶蚀速度非常缓慢^[17], 在短期内纯净水不会降低水泥砂浆保护层对球墨铸铁的保护作用, 因此, OPCSW试件的极化电阻在腐蚀后期略有增加、腐蚀电流变化较小, 试件基本未腐蚀; 而氯化铵溶液大大加速了水泥砂浆的钙溶蚀进程, 导致水泥砂浆孔隙率增加较快, 造成水泥砂浆层电阻随腐蚀时间的增加而降低, 而且溶液中的氯离子渗入到球墨铸铁表面, 使球墨铸铁表面钝化膜易于脱钝, 造成球墨铸铁表面电荷转移电阻减小, 因此, OPCSCI试件的极化电阻在腐蚀期间发生显著降低、腐蚀电流明显增加。



(a) 极化电阻时变曲线



(b) 腐蚀电流密度时变曲线

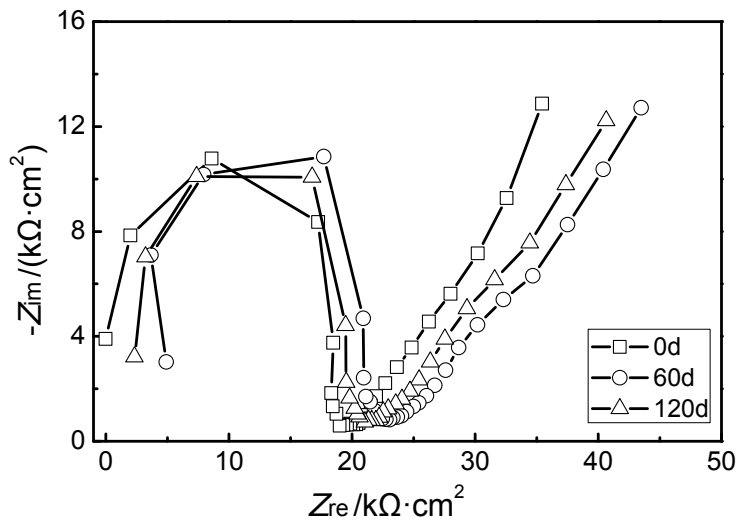
图 5 各试件极化电阻和腐蚀电流密度随腐蚀时间的变化曲线

Fig.5 Changes of polarization resistance and corrosion current density of specimen with the corrosion time:
(a) polarization resistance, (b) corrosion current density

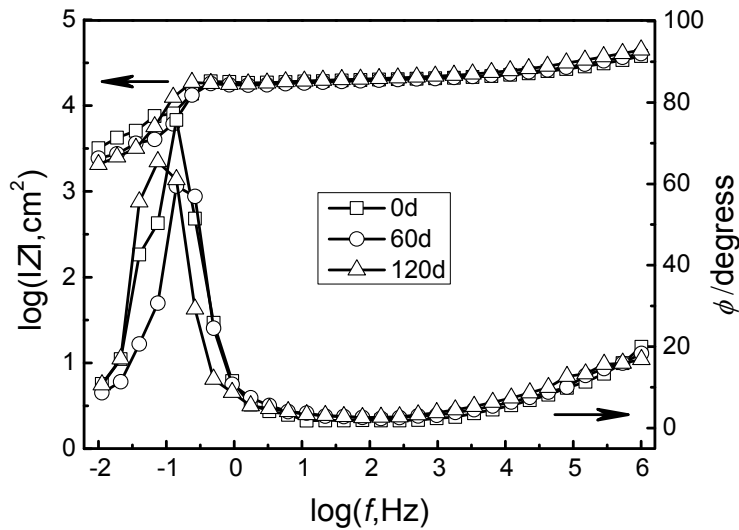
3.2 阻抗谱

图6给出了OPCSW和OPCSCI试件在不同腐蚀时间下的Nyquist图与Bode图。从图中可以看出，两种腐蚀溶液中试件的Nyquist图均含有两个容抗弧，分别表征矿渣-水泥砂浆和球墨铸铁表面的电化学特性，OPCSW和OPCSCI试件的Bode图中相位角曲线均存在两个波峰，表明它们的阻抗谱均存在两个时间常数，但OPCSW和OPCSCI试件的Nyquist图与Bode图在腐蚀过程中的变化相差较大。

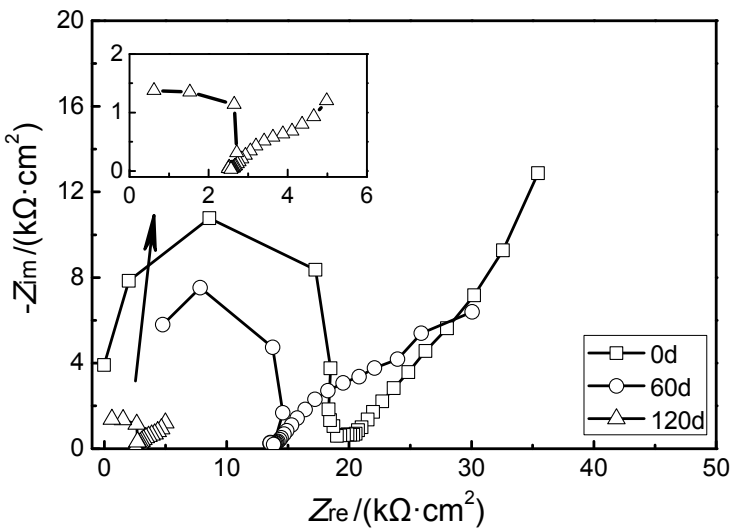
OPCSW试件在普通纯净水腐蚀120天内，图6(a)Nyquist图的两个容抗弧形状及大小基本不变，且在图6(b)Bode图中，该试件在不同腐蚀时间下的频率-阻抗模值曲线和频率-相位角曲线基本重合，低频区最大相位角保持在80°左右，这表明球墨铸铁表面钝化膜具有很好的完整性且处于稳定状态。因此，普通纯净水中的内衬水泥砂浆球墨铸铁管环试件OPCSW基本未腐蚀；而从图6(c)可以看出，氯化铵溶液中的OPCSCI试件Nyquist图形状和大小发生了明显的变化，高频区和低频区的两个容抗弧直径均随腐蚀时间的增加而减小，且低频区的容抗弧直径在腐蚀60天时已明显减小，球墨铸铁表面脱钝而进入腐蚀活性状态，而腐蚀120天后，低频区的容抗弧直径减小更加显著，表明球墨铸铁表面腐蚀严重。在图6(d)Bode图中，OPCSCI试件的阻抗模值随腐蚀时间的增加而降低明显，低频区最大相位角从腐蚀前的80°左右降至腐蚀60天的50°左右，腐蚀120天降至40°左右，故球墨铸铁表面钝化膜完整度逐渐降低，这进一步表明，腐蚀120天时，OPCSCI试件的水泥砂浆和球墨铸铁腐蚀严重。



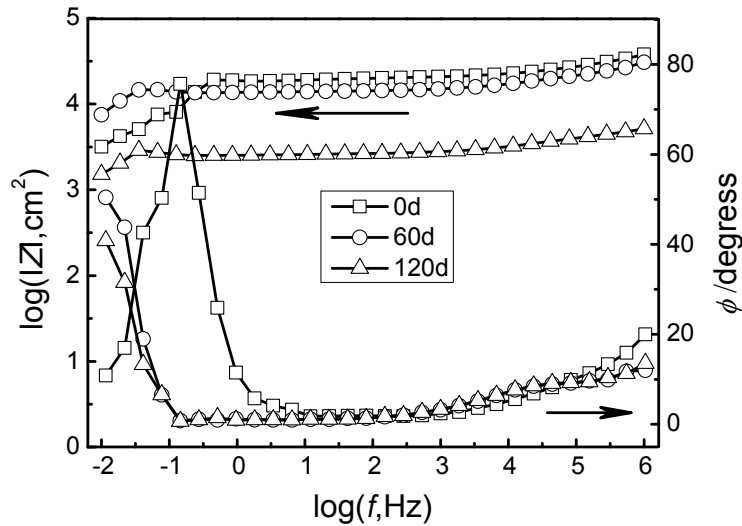
(a) OPCSW 试件 Nyquist 图



(b) OPCSW 试件 Bode 图



(c) OPCSCl 试件 Nyquist 图



(d) OPCSCI 试件 Bode 图

图 6 不同的腐蚀时间下 OPCSW 和 OPCSCI 试件的阻抗谱

Fig.6 Electrochemical Impedance Spectroscopy of OPCSW and OPCSCI at different time:

(a) (b) Nyquist and Bode graphs of OPCSW, (c) (d) Nyquist and Bode graphs of OPCSCI

3.3 电化学参数对比分析

根据内衬矿渣-水泥砂浆球墨铸铁管环的结构组成,在对两种腐蚀溶液中的管环电极试件进行数据拟合分析时,采用的等效电路图如图 7 所示,其中,图 7(a), (b)分别为未腐蚀和腐蚀后的管环电极试件的等效电路图。同未腐蚀的电极试件相比,腐蚀后的等效电路图需要考虑氧气等腐蚀反应物的扩散对管环电极试件腐蚀速度的影响,为此,在未腐蚀管环试件的等效电路图中引入 Warburg 阻抗,以反映腐蚀反应物对球墨铸铁腐蚀速度的影响。图中, R_s 为测试溶液的电阻; R_c 为水泥砂浆内衬的电阻; C_c 为测试溶液与水泥砂浆界面的双电层电容; R_{ct} 为球墨铸铁表面电荷转移电阻,其数值等价于球墨铸铁电极的极化电阻 R_p ; Q_{dl} 为水泥砂浆与球墨铸铁管壁接触面的非理想双电层电容; W 为水泥砂浆与球墨铸铁界面因腐蚀引起的 Warburg 元件阻抗。利用所测试的电化学阻抗谱数据,通过阻抗拟合软件 ZSimpWin 及 Randles 等效电路^[18],获得了 OPCSW 和 OPCSCI 试件各电化学参数,如表 2 所示,其中,电阻 R_c 和 R_{ct} 可定量表征试件中矿渣-水泥砂浆的钙溶蚀程度和球墨铸铁表面的腐蚀状态。从表 2 可知,OPCSW 试件的矿渣-水泥砂浆层电阻 R_c 和球墨铸铁表面电荷转移电阻 R_{ct} 分别维持在 $19\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 $190\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 左右,这表明试件的矿渣水泥砂浆层和球墨铸铁尚未腐蚀;而 OPCSCI 试件的矿渣-水泥砂浆层电阻 R_c 和球墨铸铁表面电荷转移电阻 R_{ct} 分别从腐蚀前的 $18.95\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 $196.2\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 下降至腐蚀 120 天时的 $2.67\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 $3.82\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$,且该试件在腐蚀 60 天时已出现 Warburg 阻抗,表明此时的球墨铸铁表面钝化膜破裂,并从稳定的钝化状态转变为腐蚀活化状态,而整个电极过程的控制步骤也从电化学电荷传递过程转变为腐蚀反应物或产物的传质过程,腐蚀 120 天时的 Warburg 阻抗值为 $0.002\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{S}^{1/2}$,这说明氧气扩散成为电化学反应的控制步骤更加明显,试件腐蚀严重。

双电层电容 Q_{dl} 也是表征球墨铸铁锈蚀程度的另一关键参数^[19]。随着球墨铸铁腐蚀程度的增加,其表面粗糙度增大,导致其表面双电层电容越偏离理想电容。根据 Vedalakshmi 准则^[20],可认为球墨铸铁表面的双电层电容 $Q_{dl} < 100 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,球墨铸铁处于钝化状态,反之,球墨铸铁则处于脱钝状态。从表 2 可以看出,在整个腐蚀期间,OPCSW 试件的 Q_{dl} 最大

值为 $29.97\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，小于 $100\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，因此，该试件的球墨铸铁表面一直处于钝化状态，该试件尚未腐蚀，如图8(a)所示；而腐蚀60天后的OPCSCI试件 Q_{dl} 已大于 $100\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，该试件的球墨铸铁表面在腐蚀时间60天已发生脱钝锈蚀，而腐蚀120天后的球墨铸铁锈蚀严重，如图8(b)所示。

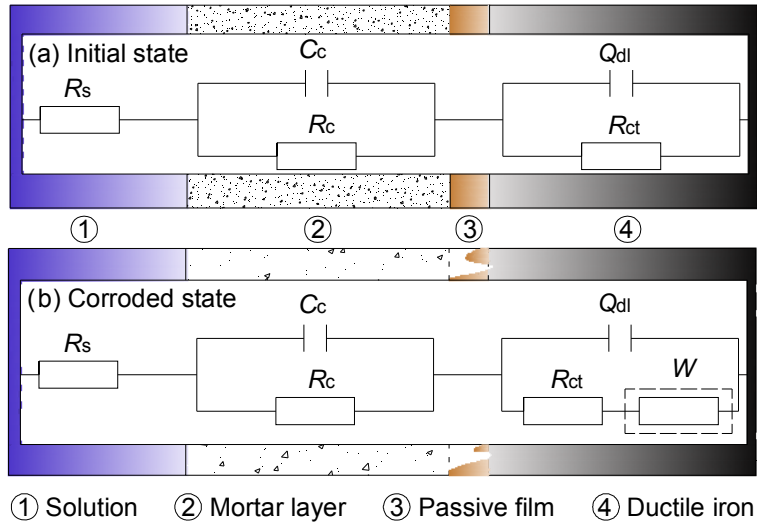


图 7 工作电极的 Randles 等效电路图

Fig.7 Randles equivalent circuit of working electrode

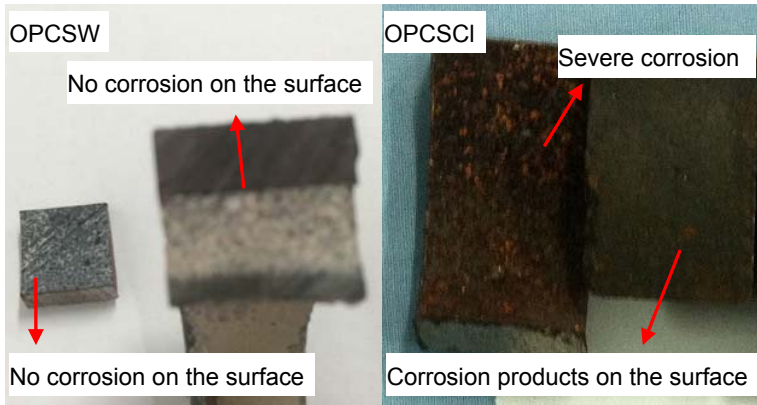


图 8 腐蚀 120 天后的 OPCSW 和 OPCSCI 试件腐蚀状况

Fig.8 Photos of OPCSW and OPCSCI after corrosion for 120 days

chinaXiv:201703.01159v1

表 2 不同腐蚀时间下 OPCSW 和 OPCSCI 试件各元件的拟合电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of OPCSW and OPCSCI at different corrosion times

Corrosion solution	Specimen	T/d	R_s / $(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	R_c / $(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	R_{ct} / $(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Q_{dl} / $(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$Y_{ow} \times 10^{-3}$ / $(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{1/2})$
Pure water	OPCSW	0	0.8	19.63	196.9	22.91	
		60	2.4	18.24	186.3	29.97	-
		120	0.9	18.07	180.9	16.24	
NH ₄ Cl	OPCSCI	0	0.01	18.95	196.2	31.38	-
		60	0.319	13.58	33.94	110.97	0.085
		120	0.1	2.673	3.824	140.04	2.001

3.4 LPR 和 EIS 结果对比分析

为了获得 LPR 和 EIS 等电化学方法对腐蚀过程中内衬矿渣-水泥砂浆球墨铸铁管环试件测试结果的影响，将 EIS 数据拟合所得到的球墨铸铁表面电荷转移电阻 R_{ct} 代入 Stern-Geary 式，计算出 OPCSW 和 OPCSCI 试件的腐蚀电流密度 i_{corr} ，并与 LPR 所获得的腐蚀电流密度进行对比分析，如表 3 所示。从表中可以看出，运用 LPR 方法所获得的极化电阻 R_p 稍高于 EIS 所测试的结果，而两种方法所获得的试件腐蚀电流密度 i_{corr} 基本相近，且按 Clear 准则^[16]所评估的球墨铸铁表面腐蚀程度相同，这表明 LPR 和 EIS 两种电化学测试方法所获得的腐蚀程度评价结果具有较好的一致性。

表 3 不同腐蚀时间下 OPCSW 和 OPCSCI 试件 LPR 和 EIS 测试的 R_p 与 i_{corr}

Table 3 R_p and i_{corr} measured by LPR and EIS of OPCSW and OPCSCI at different corrosion times

Specimen	T/d	LPR		EIS		Degree of corrosion
		$R_p/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$i_{corr}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_p(R_{ct})/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$i_{corr}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	
OPCSW	0	200.38	0.13	196.9	0.132	No
	60	180.2	0.14	186.3	0.140	No
	120	210.3	0.12	180.9	0.144	No
OPCSCI	0	190.6	0.14	196.2	0.133	No
	60	48.54	0.54	33.94	0.766	Medium
	120	2.915	7.46	3.824	6.799	Severe

4 结论

(1) 在普通纯净水腐蚀 120 天时间内，内衬矿渣-水泥砂浆球墨铸铁管环试件中，矿渣-水泥砂浆层的电阻和球墨铸铁表面电荷转移电阻降低幅度很小，且试件的腐蚀电流密度未达到球墨铸铁表面脱钝临界值，内衬砂浆层钙溶蚀程度很小，球墨铸铁表面尚未锈蚀；(2) 在

chinaXiv:201703.01159v1

6M 氯化铵溶液中, 矿渣-水泥砂浆层的电阻和球墨铸铁表面电荷转移电阻降低明显, 试件的腐蚀电流密度远超出球墨铸铁表面脱钝临界值, 因此, 该试件内衬砂浆层和球墨铸铁表面腐蚀程度均较严重; (3) 运用 LPR 和 EIS 所获得的极化电阻和腐蚀电流密度基本相近, 且这两种测试方法所评估的内衬矿渣-水泥砂浆球墨铸铁管环试件腐蚀程度一致。

参考文献

- [1] Soukatchoff P, Baron J, Lessirard L. Cement-based materials used in drinking water pipe systems[J]. Water Sci.Technol.Water Supply. 2001, 1: 227
- [2] Kocks H J, Siedlarek W. Cement mortar linings in drinking water pipes made of steel and ductile iron[J]. Mater. Corros.-Werkstoffe Korrosion, 2002, 53(8): 546
- [3] Meland I S. Durability of mortar linings in ductile iron pipes[J]. Durab.Build.Mater.Components. 1999, 8: 170
- [4] El-Hemaly S A S, Abdallah H A M, Abadir M F, et al. Evaluation of the internal high alumina cement mortar lining of ductile cast iron pipes used in sewage transportation[J]. Mater.Design, 2008, 29(6): 1280
- [5] Liang J, Deng A, Xie R, et al. Impact of seawater reverse osmosis (SWRO) product remineralization on the corrosion rate of water distribution pipeline materials[J]. Desalination, 2013, 311: 54
- [6] Hyun-Dong L, Hong S. Residual Life Assessment on Cast Iron Pipes of Water Distribution System[J]. J.Kor. Soc. Water Environ., 2004, 20(3): 206
- [7] Wang Y, Deng D, Yuan Q, et al. The effect of the calcium leaching on the microstructure and rupture strength of CA mortar[J]. Adv.Mater.Res.. 2014: 325-334
- [8] Katayama H. Surface and Interfacial Analysis Using Electrochemical Impedance Measurement[J]. J. Jpn Inst. Met., 2014, 78(11SI): 419
- [9] Braganca M O G P, Portella K F, Bonato M M, et al. Electrochemical impedance behavior of mortar subjected to a sulfate environment - A comparison with chloride exposure models[J]. Constr. Build. Mater., 2014, 68: 650
- [10] Aperador W, Ruiz E, Delgado A. Electrochemical Impedance Spectroscopy Analysis on Steel Embedded in a Concrete Alkali Exposed on the Chloride Media[J]. Int.J.Electrochem. Sci., 2014, 9(12): 7506
- [11] Wei J, Dong J H, Ke W. EIS study on corrosion evolution of chemical quenched rebar in concrete contaminated with chloride [J]. Corros. Eng.Sci. Technol., 2012, 47(1): 31
- [12] Choi Y, Kim J, Lee K. Corrosion behavior of steel bar embedded in fly ash concrete[J]. Corrosion Science, 2006, 48(7): 1733-1745
- [13] Stern M, Geary A. Electrochemical Polarization I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves[J]. J. Electrochem. Soc., 1957, 1(104): 56
- [14] Andrade C, Alonso C. Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site[J]. Constr. Building Mater., 1996, 10(95): 315
- [15] Clear K C. Measuring the rate of corrosion of steel in field concrete structures[M]. Washington, DC: Transportation Research Record, 1989, 28
- [16] Richardson I G, Groves G W. Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag[J]. J.Mater. Sci., 1992, 27(22): 6204
- [17] Alonso C, Castellote M, Llorente I, et al. Ground water leaching resistance of high and ultra high performance concretes in relation to the testing convection regime[J]. Cement Concr. Res., 2006, 36(9): 1583
- [18] 施锦杰, 孙伟. 等效电路拟合钢筋锈蚀行为的电化学阻抗谱研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(5): 387-392
- [19] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008, 175-178
- [20] Palaniswamy N, Vedalakshmi R, Palaniswamy N. Analysis of the electrochemical phenomenon at the rebar-concrete interface using the electrochemical impedance spectroscopic technique[J]. Mag.Concr. Res., 2010, 62(3): 177